

早稲田大学大学院 先進理工学研究科

博士論文審査報告書

論文題目

Structure and Non-Equilibrium Dynamics of Soft Crystals induced by Charge-Transfer Interaction

電荷移動相互作用により誘起される
ソフトな結晶の構造と非平衡ダイナミクス

申請者

Shinya	SUGISAWA
杉澤	進也

物理学及応用物理学専攻 ソフトマター物理学研究

2016年6月

液体と結晶の中間相である液晶相は、その多くが棒状低分子で構成され、分子の方向に関する長距離秩序と不完全な位置秩序を持つ。秩序度の違いにより数十に分類される液晶相のうち、基礎・応用両面で主に研究されているのは、液体に近い相である。特によく知られるものとして、表示パネルに利用される配向秩序のみを持つネマチック相、生体内や自然界に多くみられるネマチックの次に液体に近いスメクチック A (SmA) 相が挙げられる。後者の属するスメクチック (Sm) 相は、棒状分子が長軸方向に積み重なった層構造を持つ一次元結晶の総称で、層面内での分子の配置・配向の違いにより、

次元液体から結晶に近い相まで 10 種以上に分けられる。最も対称性が高いのは前述の SmA 相で、面内で分子重心がランダムに位置した次元液体である。逆に最も対称性が低いのは、直方体形状の分子が 2 つの短軸を面内で hexagonal、herringbone 格子状に配置させた SmB 相、SmE 相である。これらの相の結晶との違いは、構成分子の炭化水素鎖が熔融状態にあることと層間の相関が弱いことで、結晶の対称性とプラスチックに類似した柔軟性を併せ持つため、ソフトクリスタルとも呼ばれる。ネマチックや SmA 相に比べ SmB 相や SmE 相は研究が少ないが、ごく近年、高い電荷移動度と優れた製膜性を持つことがわかり、有機半導体材料としてにわかにより期待されている。しかし高秩序 Sm 相を示す単体化合物は入手しにくいいため、今のところ限られたグループでしか扱われていない。

一方、単純な 2 つの棒状低分子の混合により、高秩序の Sm 相が得られる場合がある。誘起 Sm 相と呼ばれるこの相は、2 種分子の少なくとも片方が強い電子供与性または電子受容性のときに発現することから、電荷移動 (CT) が秩序形成の源と考えられている。1970~80 年代、合成グループによって様々な分子の組み合わせによる高秩序 Sm 相が報告された。しかし化合物探索に重点が置かれ、詳細な相図、分子配置、物性等がほとんど明らかにされないまま、30 年近く研究が途絶えていた。

高秩序液晶への関心が高まりつつある中、申請者は誘起 Sm 相に注目し、その詳細な構造とダイナミクスを、相補的な実験により明らかにした。このうち低速電子顕微鏡を用いた実験では、従来不可能と思われていた無凍結液晶試料の室温での回折像取得に初めて成功した。しかも明瞭な電子線回折スポットを生液晶膜から得ただけでなく、誘起 SmE 相のドメインが電子線透過によって剛体回転するという、前例の無いダイナミクスを見出した。さらに、誘起 SmA 相が単成分 SmA 相に比べて桁違いに遅い緩和時間を持つことを、破壊実験によって明らかにした。一連の結果は、誘起 Sm 相の特異な物性を明らかにしただけでなく、新材料への応用可能性を与えるものである。

全 6 章で構成される本論文の章ごとの概要は、以下の通りである。

第 1 章の序論では、一般的な液晶と誘起 Sm 相の構造、および過去の研究が紹介され、続いて CT 結晶の基本的な構造と物性が説明されている。

第 2 章では、誘起 Sm 液晶相の構造解析が述べられる。まず試料として用

いられた、シアノビフェニル化合物(8CB)とアゾベンゼン誘導体(7AB7)の分子構造と性質が紹介され、それぞれが電子受容体および電子供与体として働くことが示される。続いて構造解析実験として、偏光顕微鏡(POM)観察、X線回折(XRD)、示差走査熱量測定(DSC)、および赤外吸収スペクトル(IR)測定が紹介され、POM、XRD、DSCの結果から、8CB-7AB7混合試料の詳細な相図が与えられた。この相図の特徴は、8CBと7AB7が特定の整数比で混合された時のみSmB相、SmE相が現れる点で、従来の誘起Sm相が広い混合範囲で連続的に出現するのと対照的である。SmE相は8CBと7AB7の混合比1:1で出現し、8CBの割合がわずかでも増すとSmA相との共存相になる。一方SmB相は8CB:7AB7=2:3で現れ、このとき電荷移動量が最大、エントロピーは最小となる。申請者は、CT秩序相が混合比1:1ではなく2:3で最安定化される理由を、8CBの量体化、8CBと7AB7の電荷移動、非対称分子形状による排除体積効果、の3つがバランスした結果と考え、モンテカルロ計算を行って、8CB:7AB7=2:3のhexagonal格子がエネルギー最小を与えることを示した。さらに同じ計算により、混合比1:1で現れるSmE相では、2種分子が交互に並んだ分離積層型の配列が安定であることを予測した。誘起Sm相の詳細な構造を与えたのは、申請者のこの報告が最初である。

第3章と第4章は電子線回折実験についての章である。まず3章で、X線や中性子線と比較した電子線回折実験の特徴、ソフトマターを電顕で扱う際の注意点、低速電子線を用いる利点が紹介される。続く第4章では、SmE相薄膜を対象に、大島研究室で開発された低速電子顕微鏡を用いた実験結果が述べられる。この電顕を使って申請者は、転写や凍結等の処理を施さない室温での液晶試料の構造観察に初めて成功した。得られた回折パターンは、SmE相の面内herringbone格子に対応する消滅則を満たし、高次の回折spotまで明瞭に示している。生の液晶からクリアな電子線回折像が得られたことも初めてだが、申請者はさらに予想外の現象をこの実験で見出した。誘起SmE相の電子線回折パターンは、実験中、一方向に定常回転するのである。回転時のパターン形状が保持されたままであることから、薄膜そのものが剛体回転していることがわかる。申請者は100以上のSmE薄膜で実験を行い、回転するのは誘起SmE相だけで単体SmE相では起きないこと、回転の速度は平均 10^{-2} - 10^{-1} (rad/s)程度であること、回転方向はサンプルに依存し、時計と反時計方向の回転がほぼ等頻度で現れること、ただし1つの膜はずっと同じ方向に回ることを確認した。電子線照射によるトルク発生のメカニズムについては、電子励起が源になっているという以上のことはわからないとする一方、回転のためのマクロな必要条件については以下の仮説を与えている。物体が自身を透過する流れで一方向回転するには、①鏡映面を持たない、②軸受が存在する、という条件が最低限必要である。8CBと7AB7はいずれも直方体形状をしたアキラル分子で鏡映面を持つ。だがこれらが第2章で提案された分離積層型配置のherringbone格子になった場合の系の対称性は C_{2h} で、電子

線がこれに垂直入射すると C_2 となり、①が満たされる。また条件②については、膜のメニスカスが軸受となることが提案されている。申請者はグリッドに張られた液晶薄膜が厚いメニスカスを伴うことを STEM 像で確認し、この部分が電子線による発熱のため SmA 相に転移して支持膜になるとした。これらの仮説は今後直接実験で確認すべきではあるが、それがなくとも、本実験結果の持つ意外性と重要さは揺るがない。

第 5 章では、誘起 SmA 相の液体らしからぬ動的性質が述べられている。電子供与体 7AB7 のモル比が 2 割以下の混合液晶は、広い温度域で誘起 SmA 相を呈する。申請者はこの試料で薄膜およびバブルを作製し、破壊のダイナミクスを追跡した。通常の SmA 相薄膜は、一か所に穴が開くと ~ 10 m/s 程度の速さでエッジが成長し、瞬時に破壊が進行する。液体膜の標準的な振る舞いである。対して誘起 SmA 相では、膜表面にひび割れやしわに似たパターンを伴いながら、 $\sim 10^{-2}$ m/s という 3 桁も遅い速度で破壊が進行することが示された。この誘起 SmA 相の異常破壊現象は SmE 相に転移する近傍で見られ、モル比・温度が相転移点に近づくにつれ、穴の成長速度は単調減少（緩和時間が発散）する。申請者は、転移点近傍の誘起 SmA 相には、静的実験では検出されない SmE 相のドメインが局所的に生消滅していることを提案した。以前から理論予測されていた前駆現象に実験的証拠を与える結果であるが、それにとどまらず、非平衡ダイナミクスとしても新しい現象である。

最終章の第 6 章では、本論文の総括が述べられている。

以上を要約すると本学位論文は、2 種の液晶性低分子の混合物が電荷移動によって作る高秩序液晶の誘起 Sm 相を対象に、詳細な構造と前例の無いダイナミクスを報告したものである。申請者は、回折実験・光学測定・熱測定から誘起 Sm 相の詳細な相図を明らかにし、また低速電子顕微鏡を用いて、無処理の SmE 相薄膜からの電子線回折像を得ることに初めて成功した。さらに誘起 SmE 相膜が電子線照射によって一方向回転する、という特異なダイナミクスを見出し、その理由として 2 種の CT 分子が交互配置した herringbone 格子に電子線が垂直入射した結果キラリティが誘起されることを提示した。また誘起 SmA 相膜の異常な破壊現象を示し、相転移点近傍のクラスター形成の実験的証拠を与えた。これまで液晶といえば、ネマチックに代表される液体に近い相が主な研究対象であったのに対し、申請者の研究は、未解明だった誘起 Sm 相の構造と特異な動的物性を明示しただけでなく、固体に近い液晶相の新しい応用可能性を示すものでもある。液晶研究に新たな方向を与える本学位論文は、博士（理学）にふさわしいと認められる。

2016 年 4 月

審査員

(主査)	早稲田大学教授	博士（工学）東京大学	多辺由佳
	早稲田大学教授	博士（理学）東京大学	勝藤拓郎
	早稲田大学名誉教授	工学博士（東北大学）	大島忠平